

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表平7-502251

第3部門第1区分

(43)公表日 平成7年(1995)3月9日

(51)Int.Cl.⁴
C 0 1 B 31/02識別記号 庁内整理番号
1 0 1 Z 7003-4G
7003-4G

F I

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 6 頁)

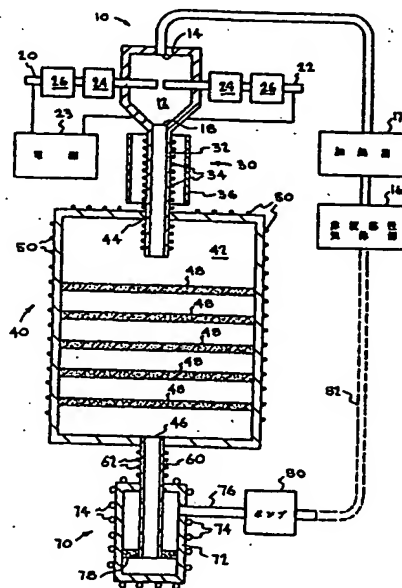
(21)出願番号 特願平5-511744
 (86)(22)出願日 平成4年(1992)12月16日
 (85)翻訳文提出日 平成6年(1994)6月23日
 (86)国際出願番号 PCT/US92/10893
 (87)国際公開番号 WO93/13014
 (87)国際公開日 平成5年(1993)7月8日
 (31)優先権主張番号 814, 721
 (32)優先日 1991年12月24日
 (33)優先権主張国 米国(US)
 (81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M C, NL, PT, SE), AU, CA, JP, KR

(71)出願人 エス・アール・アイ・インターナショナル
 アメリカ合衆国カリフォルニア州
 94025-3493 メンロ・パーク、レイヴン
 ズウッド・アヴェニュー 333
 (72)発明者 ロレンツ、ドナルド・シー
 アメリカ合衆国カリフォルニア州 94306
 バロ・アルト、カウパー・ストリート
 3112
 (72)発明者 マルホトラ、リブダマン
 アメリカ合衆国カリフォルニア州 94070
 サン・カルロス、シーダー・ストリート
 17
 (74)代理人 弁理士 川原田 一穂

(54)【発明の名称】 フラーレンを製造および分離するための方法および装置

(57)【要約】

精製されたフラーレンの製造のための方法と装置が記載されており、非反応性気体を用い、不純フラーレンを蒸発帯域から熱濾過帯域に集めて運び、該濾過帯域において固体不純物は混合物から濾別され得る。もし、1種またはそれ以上の凝縮されたフラーレンが該濾過帯域に入る気体流に存在するならば、そのような凝縮されたフラーレンは該濾過帯域で気化され得る、そして凝縮帯域に運ばれ、そこで1種またはそれ以上の気化されたフラーレンは回収される。1種より多い気化されたフラーレンが該濾過帯域または該凝縮帯域のいずれかに入る気体中に存在するとき、温度勾配が異なるフラーレンの精製された部分の分離および回収を可能にするために使用し得る。



請求の範囲

1. a) 第1帯域において1種またはそれ以上のフラーレンを含む不純混合物を生成し、
 - b) 該第1帯域に非反応性気体を流すことにより、該第1帯域からフラーレンの不純混合物を集め、
 - c) 該フラーレンから固体不純物を分離することにより、フラーレンの不純混合物を精製し、そして
 - d) 凝縮帯域において該気体から該フラーレンを回収する、ことからなるフラーレンを製造する方法。
2. 個々のフラーレンを該気体から分離しそして回収するさらなる工程を含む、請求の範囲第1項記載の方法。
3. 該第1帯域において1種またはそれ以上のフラーレンを含む不純混合物を生成する該工程が、該第1帯域において炭素を蒸発させることをさらに含む、請求の範囲第1項記載の方法。
4. 該第1帯域に気体を流すことにより該第1帯域からフラーレンの不純混合物を集める該工程が、該気体中でフラーレンの不純混合物を気化および/または進行することをさらに含む、請求の範囲第1項記載の方法。
5. 該気体を該第1帯域に導入する前に、該第1帯域において凝縮した形態の如何なるフラーレンをも気化するのに充分な温度に予熱する、請求の範囲第4項記載の方法。
6. 該フラーレンから不純物を分離することによりフラーレンの不純混合物を精製する該工程が、すでに気化されていない如何なるフラーレンをも気化するのに充分に高い温度に保たれている濾過手段に該混合物を通過させ、それによって該不純混合物の非気化部分を濾別することにより該混合物を精製することをさらに含む、請求の範囲第4項記載の方法。
7. 該フラーレンから不純物を分離することによりフラーレンの不純混合物を精製する該工程が、1種またはそれ以上の高い分子量のフラーレンを凝縮するのに充分に低い温度に保たれている濾過手段に該混合物を通過させ、一方1種またはそれ以上のより低い分子量の気化されたフラーレンを後続の凝縮帯域における

、請求の範囲第10項記載の方法。

16. 該気体から個々のフラーレンを分離しそして回収する該工程が、該気化されたフラーレンを含む該気体を温度勾配のある凝縮器に通過させることをさらに含む、請求の範囲第15項記載の方法。
17. C₆₀フラーレン以外の該気体中のすべてのフラーレンを凝縮する温度に該濾過帯域を保ち、そして次いで該C₆₀フラーレンの気化温度より低い温度に保たれた凝縮帯域において凝縮することにより該気体から該C₆₀フラーレンを回収することをさらに含む、請求の範囲第10項記載の方法。
18. a) 該第1帯域における該炭素源の該蒸発を停止し、
 - b) 熱した気体を該濾過帯域に渡し続け、
 - c) 該濾過帯域における温度を、該濾過帯域における1種またはそれ以上の凝縮したフラーレンが気化するまで上昇させ、そして
 - d) 該気化されたフラーレンを含む該気体を該凝縮帯域に通過させることにより、該気体から該1種またはそれ以上の気化されたフラーレンを回収する、工程により該混合物から他のフラーレンを回収することをさらに含む、請求の範囲第17項記載の方法。
19. 該気化されたフラーレンを含む該気体を、該気体が該凝縮帯域に達する前に、温度勾配のある濾過器に通過させて1種またはそれ以上のフラーレンを凝縮させることにより、該気体から個々のフラーレンを分離しそして回収する工程をさらに含む、請求の範囲第18項記載の方法。
20. 該気化されたフラーレンを含む該気体を該凝縮帯域において温度勾配のある凝縮器に通過させることにより、該気体から個々のフラーレンを分離しそして回収する工程をさらに含む、請求の範囲第18項記載の方法。
21. a) 第1帯域において黒鉛を蒸発させることによりすす1種またはそれ以上のフラーレンとの混合物を形成し、
 - b) 該第1帯域にヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノンおよび窒素からなる群から選ばれた非反応性気体の熱した流れを流して、該気体中で該混合物を気化および/または進行することにより該混合物を集め、
 - c) 該混合物中の如何なる凝縮されたフラーレンをも気化するのに充分に高い

温度および回収のために該濾過手段を通過させることをさらに含む、請求の範囲第4項記載の方法。

8. 該フラーレンから不純物を分離することによりフラーレンの不純混合物を精製する該工程が、1種またはそれ以上のフラーレンを該濾過手段において凝縮するような温度勾配に保たれている濾過手段に該混合物を通過させることをさらに含む、請求の範囲第4項記載の方法。
9. 個々のフラーレンを該気体から分離しそして回収する該工程が、該気化されたフラーレンを含む該気体を温度勾配のある凝縮帯域に通過させることをさらに含む、請求の範囲第2項記載の方法。
10. a) 第1帯域において炭素蒸発を蒸発させることによりすすフラーレンの混合物を形成し、
 - b) 該第1帯域に非反応性気体の熱した流れを流して該気体中で該混合物を気化および/または進行することにより該混合物を集め、
 - c) 該混合物中の如何なる凝縮されたフラーレンをも気化するのに充分に高い温度に保たれている濾過帯域において、該熱した気体中の進行すすから該フラーレンを分離することにより該熱した気体中の該フラーレンを精製し、そして
 - d) 次いで、該フラーレンを該気体から凝縮によって回収する、ことからなるフラーレンを製造する方法。
11. 温度勾配のある帯域において1種またはそれ以上のフラーレンを凝縮させることにより、該気体から個々のフラーレンを分離しそして回収するさらなる工程により個々のフラーレンを生成させる、請求の範囲第10項記載の方法。
12. 該非反応性気体が、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノンおよび窒素からなる群から選ばれる、請求の範囲第11項記載の方法。
13. 該非反応性気体を、該第1帯域を通過する前に、少なくとも約500℃の温度に予熱する請求の範囲第10項記載の方法。
14. 該濾過帯域を、該非反応性気体中の如何なる凝縮したフラーレンをも気化するように少なくとも約700℃の温度に保つ、請求の範囲第10項記載の方法。
15. 該気体から個々のフラーレンを分離しそして回収するさらなる工程を含む

温度に保たれている濾過帯域において、該熱した気体中の該進行すすから該1種またはそれ以上のフラーレンを分離することにより該熱した気体中の該1種またはそれ以上のフラーレンを精製し、そして

- d) 該1種またはそれ以上の気化されたフラーレンを含む該気体を温度勾配のある凝縮帯域に通過させることにより該気体から該1種またはそれ以上の気化されたフラーレンを回収する、ことからなるフラーレンを製造する方法。
22. a) 第1帯域において1種またはそれ以上のフラーレンを含む不純混合物を生成する手段、
 - b) 該第1帯域に非反応性気体を流すことにより該第1帯域からフラーレンの不純混合物を集める手段、
 - c) 該フラーレンから固体不純物を分離することによりフラーレンの不純混合物を精製する手段および
 - d) 該気体から該フラーレンを回収する手段、
 からなる、フラーレンを生成および回収するための装置。
23. 第1帯域において1種またはそれ以上のフラーレンを含む不純混合物を生成する該手段が、蒸発室において離隔された炭素質棒よりなる請求の範囲第22項記載の装置。
24. 該第1帯域からフラーレンの不純混合物を集める該手段が、該蒸発室に該非反応性気体が流れるようにして該蒸発室に連結された非反応性気体源をさらに含む、請求の範囲第23項記載の装置。
25. 該フラーレンから固体不純物を分離することによりフラーレンの不純混合物を精製する手段が、熱濾過手段をさらに含む、請求の範囲第24項記載の装置。
26. 該熱濾過手段が、該濾過手段において温度勾配を保つための手段をさらに含む、請求の範囲第25項記載の装置。
27. 該蒸発室が熱導管手段により該熱濾過手段に連結されている、請求の範囲第25項記載の装置。
28. 該気体から該フラーレンを回収する手段が凝縮器手段をさらに含む、請求

の範囲第22項記載の装置。

29. 該凝結器手段が、該凝結器手段において温度勾配を保つための手段をさらに含む、請求の範囲第28項記載の装置。

30. 該濾過手段が熱導管手段により、該気体から該フラーレンを回収するための凝結器手段と連絡されている、請求の範囲第25項記載の装置。

フラーレンを製造および分離する方法および装置

発明の分野

本発明は、フラーレンを形成、回収、および分離する方法および装置に関するものである。

さらに詳細には、本発明は不純フラーレンの混合物を作り、この混合物を非反応性気体によって熱濾過帯域（加熱された濾過帯域）に運び、気化したフラーレンから固体の不純物を濾過して除き、蒸気相の該フラーレンを熱分離し、次いでこのフラーレンを凝縮し、そして回収する方法および装置に関するものである。

関連技術の記載

フラーレン構造の形成は、蒸発室において黒鉛電極の蒸発からすの形成によることが報告されている。すすは蒸発室の壁からかき集められ、そしてす中に生成されたフラーレンは、ベンゼンまたはトルエンのような溶剤にフラーレンを溶解しそして次いで、この溶液を未溶解すから分離することにより、す中の残存炭素形態から分離される。溶剤はそれからフラーレンを回収するために蒸発される。

そのようなフラーレン形成および回収方法は、例えばクラトシマー等（Kraetschmer et al.）によって、「固体C...炭素の新しい形態」（"Solid C...A New Form of Carbon"）ネイチャー（Nature）、247巻、354〜357頁、1990年9月27日発行、において、およびY. K. ベエ等（Y. K. Bae et al.）によって、「炭素クラスターの生成、特性決定および蒸着」（Production, Characterization, and Deposition of Carbon Clusters）、クラスターおよびクラスター結合物質についてのシンポジウム、バックミンスターフラーレン（Buckminsterfullerenes）についての特別会議、ボストン、MA 1990年11月29日、のために作成され、MRS協会の1990年会合の会報において発行、にお

いて記載されている。

前記したような方法による形成および回収の後、そのようなフラーレンは、所望するなら、次いで相互に分離され即ち精製されて各フラーレンが個々に使用し得る。通常そのような分離は、カラムクロマトグラフィー処理操作を用いて行われる。

しかしながら、そのような技術は実験的目的のための少量のフラーレンの製造のためには満足するものであるけれども、それらが例えば伝導物質、フラーレンを基材とした化学物質、ポリマー等におけるような商業的目的に利用し得るように大量のフラーレンが確実に製造できる方法の必要が残っている。

発明の要約

従って、本発明の目的は、フラーレンを生成し、集め、精製しそして回収するための方法および装置を提供することである。

本発明の他の目的は、個々のフラーレンを生成し、集め、精製しそして分離および回収するための方法および装置を提供することである。

本発明の他の目的は、さらに黒鉛の蒸発によってフラーレンの不純混合物を生成し、この混合物を非反応性気体の熱せられた流れの中に集め、この気体中の進行固体からフラーレンを分離することによりフラーレンを精製し、次いで凝縮によって該気体からフラーレンを回収するための方法および装置を提供することである。

本発明のさらなる目的は、黒鉛の蒸発によってフラーレンの不純混合物を生成し、この混合物を非反応性気体の熱せられた流れの中に集め、この気体中の進行固体からフラーレンを該気体中の1種またはそれ以上の凝縮されたフラーレンを気化する能力もある熱濾過手段において分離することにより熱せられた気体中のフラーレンを精製し、そして次いで凝縮帯域において該気体から個々のフラーレンを分離および回収するための方法および装置を提供することである。

本発明のこれらおよび他の目的は、以下の記載および添付図面から明らかである。

図面の簡単な説明

図1は、本発明の方法を説明する工程図である。

図2は、本発明の実施に用いられる装置の垂直断面図である。

図3は、温度等級凝結帯域におけるC₆₀フラーレンおよびC₇₀フラーレンの分離を示すグラフである。

発明の詳細な記載

本発明の方法および装置は精製されたフラーレンの製造を提供し、即ち非反応性気体を用いて不純フラーレンを蒸発帯域から集めそして熱濾過帯域まで運び、しかし熱濾過帯域において固体不純物がその混合物から濾過され得、また気体流中の1種またはそれ以上の凝縮したフラーレンは気化され得、そして凝結帯域に運ばれ得、しかし凝結帯域において凝縮されたフラーレンが回収され得る。1種より多い気化されたフラーレンが濾過帯域または凝結帯域のいずれかに入る気体の中に存在するときは、異なるフラーレンの精製される部分の分離および回収を可能にするように温度勾配が用いられ得る。

ここで図2を参照すると、本発明の方法の実施において用いられる本発明の装置は、一般に蒸発手段10、濾過手段40および凝縮および回収手段70からなることが示される。

蒸発手段10は、2つの離隔しかつ対向した黒鉛電極20および22を含む蒸発室12よりなり、しかし黒鉛電極20および22は約1ミリメートル（mm）ないし約10mm離れた距離即ち間隙にて保持され得る。電極20および22は蒸発の間電極20および22の温度を制御するために室12の外部のそれぞれの電極を囲む外部水冷却手段24によって冷却され得る。

電極送り手段26が、黒鉛電極棒20および22をこれらの棒20および22の消費速度にほぼ等しい速度で互に内に向かってゆっくり動かし即ち送ってこれらの棒間の間隙を保つように各々の電極に連結して設けられ得る。棒を交換するための運転の中止を避けるために、新しい棒が黒鉛棒20および22の外端に、例えばアルミニウム製造のための還元反応において用いられる炭素電極の補充のためのアルミニウム溶融技術における周知の技術を用いてつながれ得る。

典型的な配置においては、約12"の長さで1/4"の直径の炭素棒が、約1mm〜約5mmの間隙を与えるように室12中で離隔されており、そして高電流の20〜30ギルト電源23を用いて該間隙を横切ってAC（交流）またはDC

(直流)のアーキが放電されて約50〜約200アンペアの電流が放電隙を機切られて流れて黒鉛電極を気化即ち蒸発させる。このように操作されるとき、各々の電極の耐久期間は通常約80分〜約90分延長される。

蒸発室12は、室12を通過して流れる気体流中において発生されおよび進行され(entrained)／気化される物質と非反応性である如何なる物質でも構成され得る。好ましくは、室12はステンレス鋼で構成される。

蒸発室12には、気体入口14が設けられており、外部気体源16からの非反応性気体が入口14を通じて室12に入って、黒鉛電極20および22が蒸発するにつれて生成されるすすとフラーレンの炭素質混合物を室12から除去させる。

フラーレンの不純混合物を室12から運び去るために用いられる非反応性気体は、室12で発生される不純なフラーレン混合物中に含まれる物質のいずれに対しても非反応性である如何なる気体からなっているともよい。これは、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノンのような不活性気体および窒素のような他の非反応性気体を含む。ヘリウムおよびアルゴンのような不活性気体がこの目的には好ましい。

室12に入る非反応性気体は、室12で電極20および22の間で生じるアーキによって発生される熱によってもうばら熱せられ得る。しかしながら、好ましくは、フラーレンが形成されつつある室12で起こっている炭素の蒸発および縮合反応によって生成されつつある如何なるフラーレンをも蒸発即ち気化させるために、室12に入れる前に、該気体は加熱器17において少なくとも500℃の温度まで、そして好ましくは約500℃〜約1200℃の範囲内に予熱される。即ち、予熱された気体は新たに形成しつつあるフラーレンをアニール(anneal)するために並びに凝縮の核形成部位として作用し得るような固体不純物の上で凝縮したであろうフラーレン(比較的高分子量フラーレンのような)を気化するために用いられ得る。

室12を通過する気体の流れの量は、少なくとも部分的に室12の容積に依る。例えば、1リットルの蒸発室に対しては、室12を通過する気体流は約1 sccm〜約100 sccm (sccm = 1分あたり標準立方センチメートル)の範

囲であるべきである。

進行固体粒子を含む気体混合物および気化されたフラーレンは、出口18を通過して熱導管30の中に室12から運び出される。熱導管30は、内管32、(この内管を通じて熱せられた気体は濾過手段40に流入する)、管32の外周と熱接触しているヒーターコイル34、および外方熱導管36よりなる。内管32は、室12の容積に依り約2 cm〜約5 cmの範囲にあり得る内径を有する。

熱導管30の目的は、気化されたフラーレンおよび進行された固体を含む気体が管32の内面上でのフラーレン蒸気の如何なる早期凝縮なしに濾過帯域40に送られる通路を提供することである。

導管30の内管32は、石英のような如何なる非反応性物質または導管30を通過して流れる熱せられた気体と非反応性である如何なる金属でも構成され得る。好ましくは、管32はステンレス鋼で構成される。

ヒーターコイル34は、低抵抗加熱ヒーターまたは熱した液体が流れる管状コイルからなり得る。ヒーターコイル34は、気化されたフラーレンが管32の内面上でそのような早期凝縮するのを防ぐために、内管32の壁を少なくとも約700℃、そして好ましくは約750℃〜約1000℃の範囲内の温度に保持できるべきである。

熱導管36は管32から輻射される熱を適切に反射し、そしてそれにより管32内の温度を保持するために要する電力が減る如何なる物質によっても形成され得る。好ましくは、熱導管36はステンレス鋼で構成される。所望するならば、断熱材(図示されていない)を、さらに熱を保存するために、熱導管36と内管32との間の空間に置くことができる。適当な非反応性(例えばステンレス鋼)管を有する管炉を、装置のこの部分に用いることができる。

すすのような進行固体不純物および気化されたフラーレンを含む熱せられた気体は熱導管30を通過して濾過手段40に送られ、該濾過手段は固体からなってもよい大きな熱濾過室42からなりそして上部入口44を有し、熱せられた気体は該入口を通じて濾過室42に送られる。濾過室42は多数のフィルター手段が備えられており、例示された具体例において、該フィルター手段は円形の盤即ち板48として示されており、気体は該フィルター手段を通過し、一方すすのような

固体不純物は該フィルターの表面に捕獲される。濾過された気体はそれから濾過室42の底部の出口46を通過して凝縮帯域70に流れる。

フィルター盤48はこのフィルターを通過する気体混合物中のフラーレンと非反応性である如何なる多孔質の物質からなり得る。フィルター盤48は、約1ミクロンより大きい平均直径を有する如何なる固体もフィルター盤48によって捕獲即ち濾過されることを可能にするために約0.2ミクロン〜約10ミクロン範囲の平均気孔寸法を有すべきである。

図2において示されているように、多数のフィルター盤48が用いられるときは、例えば粗フィルター、次いで中間フィルターそしてそれから微フィルターを与えるようにフィルターの気孔寸法を類別することが望ましい。そのような例においては、粗フィルターの多孔度(porosity)は約10ミクロン〜約20ミクロンの範囲であってもよく、中間フィルターの多孔度は約1ミクロン〜約2ミクロンの範囲であるべきで、そして微フィルターの多孔度は約0.2ミクロン〜約0.5ミクロンの範囲であるべきである。

本発明によれば、濾過手段40は濾過室42の側面の外面のまわりおよび図2で示されているように、好ましくは濾過室42の上部の外面のまわりもまた加熱コイル50の設置によって高温に保持される。この点について、導管30を通じて濾過帯域40に入る気体流中のフラーレンの早期凝縮を防ぐために、内管32およびその上のヒーターコイル34の一部は短い距離濾過室42中に延出していることにさらに留意されるであろう。

一つの態様では、加熱コイル50はすでに気体状態では存在していないかも知れない如何なるフラーレンをも気化するのに充分な熱を濾過室42に供給し、その結果すすのような固体不純物のみがフィルター盤48によって捕獲および除去される。この態様で濾過手段40が操作されるとき、加熱コイル50は濾過室42を約700℃〜約1000℃の範囲の温度に保持する。

別の態様では、特定のフラーレンまたはフラーレンの群のみを生成することが望まれるとき、温度は望まれるフラーレンまたはフラーレン群より高い分子量を有するすべてのフラーレンを凝縮させるように設定され得る。このようにして、濾過手段40は回収すべきフラーレンまたはフラーレン群より低い蒸気圧を有す

るフラーレンに関して最終生成物を部分的に精製する。次いで、気化されたフラーレンまたはフラーレン群のみがフィルター盤48を通過しそして凝縮帯域70に行く。したがって、例えばC₆₀フラーレンのみの回収を望むならば、濾過帯域40における温度は、すべての他の(高分子量)フラーレンが凝縮しそして濾過手段40において捕獲されるように約425℃〜約475℃に保たれる。

この態様で操作されるとき、最低分子量のフラーレンのみが蒸気状態にとどまるように充分低い温度で濾過手段40を最初に操作し、次いで凝縮帯域でこのフラーレンを集めてそして回収したのち、電極間のアーキを遮断する一方気体流を維持することにより異なった分子量のフラーレンを集めることもまた可能である。次いで、濾過帯域40における温度がその次に高い分子量のフラーレンを気化するのに充分に上昇されるならば、そのフラーレンもまた凝縮帯域において凝縮されそして回収され得る。この処理操作は、さらに濾過帯域40において当初に凝縮されたフラーレンのすべてが別個に回収されるまで繰り返すことができ、その後生成が再開され得る。

さらに別の態様では、加熱コイル50は濾過室42における温度勾配を確立するように用いることができ、例えば濾過室42の上部は700℃に保たれ、底部は500℃に保たれそして中間部は約800℃に保たれて濾過室42の壁に沿って温度勾配が確立され、しかし例えばC₆₀フラーレンが濾過室42の上部付近の濾過室42の壁上で凝縮し、一方C₇₀フラーレンは濾過室42の底部付近の濾過室42の壁上で凝縮する。

前記の態様のいずれにおいても、濾過された気体および凝縮されなかったフラーレンは出口46を経て濾過手段40を去り、次いで管60を経て凝縮帯域70に入る。管60は好ましくはまた、図2に示されているように、そこでの早期凝縮を避けるために、少なくとも管60の上部にヒーターコイル62を備えることによって加熱される。

凝縮帯域70は管状凝縮管72からなり、管60が凝縮器72の長さの約半分の1/3分の2凝縮器72の中に延出している。従って、所望するならば、ヒーターコイル62は、管60内での凝縮をさらに防ぐために、凝縮器72内の管60の部分の周囲にもさらに延在され得る。

凝縮器 72 の外面と接触している冷却コイル 74 は流入してくる気体を冷却して、該気体中に懸存しているフラーレンまたはフラーレン群を気化する。図 2 に示されているように、冷却コイル 74 は凝縮器 72 の上部、側部および底部の外面の周囲に延在し得る。冷却コイル 74 は凝縮器 72 の温度を約 30℃〜約 100℃の範囲内に保つ。

図 2 に示されているように、フィルター盤 78 が、凝縮器 72 においてフィルター盤 78 を通って出口 76 に流れ戻る気体が如何なる凝縮されたフラーレンをも含まないように管 80 の端部に隣接して置かれ得る。出口 76 を通って凝縮器 72 を去る気体は次いでポンプ 80 中に進み、該ポンプから該ガスは大気中に次いでガス抜きされるかまたは図 2 に点線で示されている管 82 を通って熱気体庫 16 に有利に再循環して戻されるかのいずれでもよい。

凝縮器 72 はまた、フィルター盤 78 より下の凝縮器 72 の部分を延長しそして凝縮器の壁のこの部分に沿って例えばフィルター盤 78 のすぐ下の 100℃から凝縮器 72 の底部付近の -50℃にわたる温度勾配を設定することにより、凝縮器 72 における温度勾配をもって操作され得る。

本発明の方法および装置の連続操作を行うために一つより多い凝縮器 72 が並列して設けられ得、しかして各々が管 80 のような管を経て通過手段 40 に連結されるが遮断弁を備えその結果一つの凝縮器はオフライン（運転停止）にされそしてそこから生成物が除去され得る一方他の凝縮器は運転状態のままになる。

さらに本発明の方法および装置を説明するために、C₆₀および C₇₀ フラーレンが生成、収集、精製、凝縮および回収された。即ち、20 リットル蒸発室において 2 つの直径 1/4" の黒鉛棒の間の 1 mm の間隙でアークを生じせしめる一方、10 sccm ヘリウム気体を該室に流して C₆₀ および C₇₀ フラーレンを含むすすを該室から運び出させて 1 ミクロンフィルターの上に沈着させた。凝縮されたフラーレンを含むすすが該フィルターから取り出されそしてガラスラフシリングを備えた石英管の第 1 の端に置かれ、しかしてこの第 1 の端は約 700℃の温度に保たれていた。この端における約 700℃から該管の他端付近の約 450℃にわたる温度勾配が維持された。

すす中のフラーレンは該石英管の中で気化されそして熱いヘリウム気体のゆっ

くりした流れによって該管の冷たい方の端に運ばれ、そこでフラーレンは該管の壁上で凝縮した。該管の低い温度の端において凝縮されそして集められたフラーレンの検査は、実質的に純粋な C₆₀ が回収されたことを示した。図 3 のグラフは該管における温度勾配に沿った凝縮されたフラーレンの組成を示す。C₆₀ および C₇₀ フラーレンの混合物がより高い温度に保たれた該管の壁上に凝縮しそして集まり、一方より低い温度に保たれた該管のより下方の部分付近で凝縮したフラーレンは実質的に C₆₀ フラーレンのみからなっていたことに気付くであろう。

従って、本発明はフラーレンの不純混合物が黒鉛の蒸発によって生成され、気体中に集められ、通過により固体を除去して精製され、そして気化されたフラーレンはそれから気体から凝縮されそして回収される方法および装置を提供する。異なる分子量のフラーレンを別々に回収しようと望むときは、異なるフラーレンの精製された部分の分離および回収を可能にするように温度勾配が用いられ得る。

蒸発帯域において黒鉛電極を蒸発させることにより 1 種またはそれ以上のフラーレンを含む不純混合物を生成する

非反応性気体を該蒸発帯域に流して、該混合物を熱導管を通じて熱通過帯域に運ぶ

該熱通過帯域において固体不純物を該混合物から除去しそして任意に該混合物中の如何なる凝縮したフラーレンをも気化する

凝縮帯域において 1 種またはそれ以上のフラーレンを該気体から別々に回収する

図 1

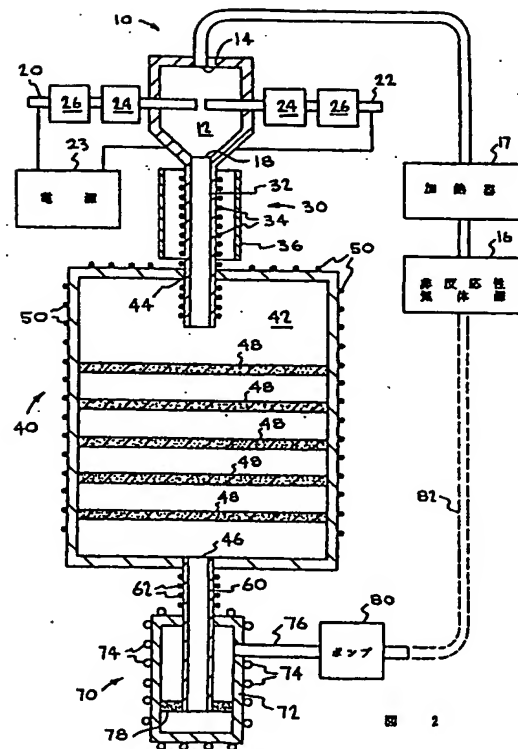
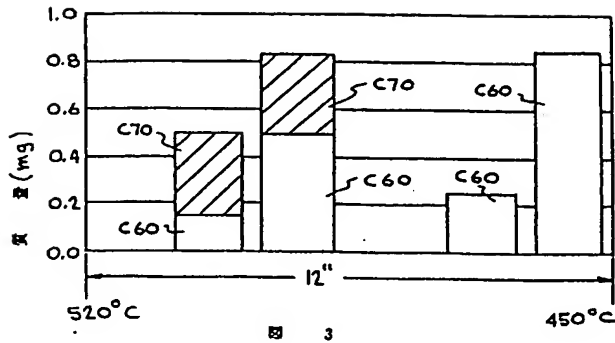


図 2



<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE </div>		
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPCS: COIS 31/02 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC PCT/US 92/10833 </div>		
B. FIELDS SEARCHED International documents searched (classification system followed by classification symbols) IPCS: COIS		
Documents searched after such secondary classification as the extent that such documents are included in the fields searched		
Abstracts from both searched through the International Union (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Character of documents, with indication, where appropriate, of the relevant passage	Referenced to claim No.
X	MATERIALS RESEARCH SOCIETY SYMPOSIUM PROCEEDINGS, Volume 206, November 1990, (Pittsburgh), Robert S. Averback et al., "Production characterization and deposition of carbon clusters", pages 733 - page 741, see esp. 734 ---	1-4, 22-24
X,P	WO, A1, 5220622 (MASSACHUSETTS INSTITUTE OF TECHNOLOGY), 26 November 1992 (26.11.92), page 2, line 25; page 4, line 6 - line 10 ---	1-4, 22-24
X,P	WO, A1, 5204279 (RESEARCH CORPORATION TECHNOLOGIES, INC.), 19 March 1992 (19.03.92), page 4, line 1 - page 5, line 12 ---	1-4, 22-24
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div> <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> Several examples of cited documents <input checked="" type="checkbox"/> "A" Document relating to present state of the art which is an antecedent to the invention <input type="checkbox"/> "U" Document published as or under the international filing date prior to which new knowledge about a previously disclosed or widely known subject in the art has been obtained <input type="checkbox"/> Document relating to an art, discipline, or application or other field of endeavor <input type="checkbox"/> Document published prior to the international filing date but later than the present date claimed </div> <div> <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex. <input type="checkbox"/> Prior document published after the international filing date or priority date and yet to mature with the application but seen or mentioned in the present or future publications in the art <input type="checkbox"/> Document of particular relevance, the detailed knowledge imparted by the document is necessary to know in order to know as to how to improve an invention or when the document is cited, alone <input type="checkbox"/> Document of secondary relevance the detailed knowledge imparted by the document is needed as an antecedent may even be described or mentioned with use or under other circumstances, such consideration, however, does not constitute a prior art <input type="checkbox"/> Document number of the same patent family </div> </div>		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
31 March 1993 The name and address of the ISA/ Receiving Patent Office, P.O. Box 2010 Pasadena 2 91129-2010 Pasadena, CA 91109-2010 Tel. (818) 799-5400-5046, Telex 71 671 rpx us, Fax (818) 799-2040-2039		A authorized office Britt-Marie Lundell

Formal documents cited in research report		Publication date	Project family (continued)	Publication date
MO-A1-	9220622	26/11/92	NONE	
MO-A1-	9204279	19/03/92	ALU-A- EP-A-	8728291 0500914 30/03/92 02/09/92